

EUROPEAN PATENT OFFICE

AI

Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 60102779
PUBLICATION DATE : 06-06-85

APPLICATION DATE : 09-11-83
APPLICATION NUMBER : 58210515

APPLICANT : HITACHI METALS LTD;

INVENTOR : KOJO KATSUHIKO;

INT.CL. : H01L 41/18 C04B 35/49 H01B 3/12 H03H 9/17

TITLE : PIEZO-ELECTRIC CERAMIC COMPOSITION

ABSTRACT : PURPOSE: To make larger the value of electric machine coupling coefficient of the radial oscillation and the permittivity of the titled composition by a method wherein, in the three component systems of PbO_3 - $PbTiO_3$ - $PbZrO_3$ of the composition, a part of the Pb is substituted for Sr or Ba, and at the same time, oxides such as an Ni, etc., are added to the fundamental composition.

CONSTITUTION: In a piezo-electric ceramic composition to three component systems of $Pb(Mg_{1/3}Nb_{2/3})O_3$ - $PbTiO_3$ - $PbZr_3$, a part of the Pb is substituted for at least more than one atom chosen from a group of Sr or Ba, and at least one kind of Ni, Ce and Y is added to the fundamental composition at a ratio of 0.1~7.0wt%. By composing in such a composition, the purposive piezo-electric ceramic composition, whose electric machine coupling coefficient of radical oscillatin becomes a large value of 45~65% and moreover permittivity becomes a very large value of 3,000~7,000, can be obtained.

COPYRIGHT: (C)1985,JPO&Japio

⑩ 日本国特許庁 (JP) ⑪ 特許出願公開
 ⑫ 公開特許公報 (A) 昭60-102779

⑬ Int.Cl. ¹	識別記号	庁内整理番号	⑭ 公開 昭和60年(1985)6月6日
H 01 L 41/18		F-7131-5F	
C 04 B 35/49		7412-4G	
H 01 B 3/12		6794-5E	
H 03 H 9/17		7190-5J	審査請求 未請求 発明の数 1 (全3頁)

⑮ 発明の名称 圧電磁器組成物

⑯ 特願 昭58-210515
 ⑰ 出願 昭58(1983)11月9日

⑱ 発明者 石井 敏夫 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内
 ⑲ 発明者 原 久雄 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内
 ⑳ 発明者 古城 勝彦 熊谷市三ヶ尻5200番地 日立金属株式会社磁性材料研究所内
 ㉑ 出願人 日立金属株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目1番2号

明細書

発明の名称 圧電磁器組成物

特許請求の範囲

1. $x \text{ Pb} (\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - y \text{ Pb Ti O}_3 - z \text{ Pb Zr O}_3$ 系の Pb 原子の 20 原子% 以下を Sr, Ba の群から選ばれた少くとも 1 つ以上の原子で置換した系の固溶体からなる基本組成に Ni, Ce, Y の酸化物の少くとも一種を、 0.1 ~ 7.0 重量% 含有させたことを特徴とする圧電磁器組成物 (ただし、 $x = 0.69 \sim 0.125$, $y = 0.3 \sim 0.52$, $z = 0.01 \sim 0.575$, $x + y + z = 1.00$)。

2. 特許請求の範囲第1項記載の事項において、 Al の酸化物を 0.1 ~ 1.0 重量% 添加したことを特徴とする圧電磁器組成物。

発明の詳細な説明

本発明は径方向振動の電気機械結合係数 k_p の値と誘電率 ϵ_{ff} の大きな圧電磁器組成物に関するものである。

従来よりチタン酸鉛とジルコン酸鉛の固溶体の

磁器物質がモルフォトロピック結晶相転移を示す組成の付近で大きな圧電及び電磁効果を示す磁器材料であり、またこれらに種々の添加物を加えて物理的、電気的特性を向上させたものは、チタン酸バリウムに変って広く応用されている。特に、 $\text{Pb} (\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - \text{Pb Ti O}_3 - \text{Pb Zr O}_3$ の 3 成分系による圧電磁器組成物は種々の置換、添加を行うことにより圧電特性の向上がなされ、それぞれ広く応用してきた。

しかし、これら圧電磁器組成物は径方向振動の電気機械結合係数 k_p は 50 ~ 70 と大きいにもかかわらず、誘電率 ϵ_{ff} はいずれも 1000 ~ 3200 と小さく、大きな機械的振動や変位を得るには不充分であった。

本発明は上記従来技術の欠点を改良し、径方向振動の電気機械結合係数 k_p と誘電率 ϵ_{ff} とともに大きい圧電磁器組成物を提供することを目的とする。

本発明は $\text{Pb} (\text{Mg}_{1/3} \text{Nb}_{2/3}) \text{O}_3 - \text{Pb Ti O}_3 - \text{Pb Zr O}_3$ 3 成分系において、 Pb の --

鉛をSrあるいはBaで置換し、同時にNi、Ce、Yの少なくとも一種類の酸化物を添加したことを特徴としたものであり、MnO₂は添加しない。Pbの一部をSrあるいはBaで置換することにより、焼結性が向上するとともに、同時にMnO₂を添加することなく、Ni、Ce、Yの酸化物の少なくとも一種類を添加することにより、径方向振動の電気機械結合係数が45~65%と大きく、しかも誘電率ε_rが3000~7000と非常に大きなものが得られた。

以下本発明を実施例に基づき詳細に説明する。

第1図は本発明の基本組成を示す三角図であり、表のそれぞれの組成図になるようにPbO、MgO、Nb₂O₅、TiO₂、ZrO₂、BaCO₃、NiOを秤量し、ボールミルにより湿式混合を行ったのち、400 kg/cm²で加圧成型し、850°Cで2時間仮焼した。仮焼物を再びボールミルにより24時間湿式混合を行ったのち、メノウ乳鉢によりさらに粉碎し、蒸留水を加えて均質としたのち、700 kg/cm²で20φの金型に加圧成型して1200~

1300°Cで45分間本焼成を行った。焼成した組合は密度を測定した後、直徑10φ、厚み1mmに切断、研磨した後、Cr-Al電極を蒸着し、120°Cのシリコンオイル中で40kV/mmの直流電界で分極し、測定用試料とした。

本発明によって得られた組合の配合組成および諸電的圧電的性質の一例を第1表と第2表に示す。CeとYの酸化物を0.1~7.0重量%添加した場合においても、Niと同様の結果を得た。又、さらにAl₂O₃を0.1~1.0重量%添加すると第1表に示した圧電特性を劣化させることなく機械的強度を向上させることができ、切断、研磨等の加工時に割れ、欠け、チッピング等が発生し難くなる結果を得た。

—3—

—4—

第1表

試料 No.	組成(モル%)			NiO (wt%)	密度 (g/cm ³)	k _P (%)	ε _r (%)	tan δ (%)		
	Pb	Sr	(Mg _{0.95} Nb _{0.05})							
1	0.90	0.10	0.69	0.30	7.50	45	3200	3		
2	0.90	0.10	0.56	0.41	3.0	7.35	52	3700	2	
3	0.90	0.10	0.49	0.50	0.01	3.0	7.50	48	3100	3
4	0.90	0.10	0.49	0.30	0.21	3.0	7.35	49	3050	3
5	0.97	0.03	0.375	0.375	0.25	3.0	7.75	57	4700	2
6	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	0.0	7.78	63	3500	1
7	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	0.2	7.78	63	4800	1
8	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	0.5	7.78	62	5100	1
9	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	1.0	7.77	59	5250	2
10	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	3.0	7.78	58	5600	2
11	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	5.0	7.75	57	5780	2
12	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	7.5	7.75	52	5800	2
13	0.90	0.10	0.375	0.375	0.25	3.0	7.76	57	5800	3
14	0.80	0.20	0.375	0.375	0.25	3.0	7.76	52	6200	3
15	0.75	0.25	0.375	0.375	0.25	3.0	7.76	47	6900	3
16	0.90	0.10	0.25	0.38	0.37	3.0	7.76	58	4800	2
17	0.90	0.10	0.125	0.435	0.44	3.0	7.76	57	5000	2
18	0.90	0.10	0.083	0.32	0.417	3.0	7.47	48	1850	3
19	0.90	0.10	0.01	0.46	0.53	3.0	7.45	48	1750	3
20	0.90	0.10	0.125	0.52	0.355	3.0	7.74	52	3800	3
21	0.90	0.10	0.125	0.3	0.575	3.0	7.74	50	3500	3

—5—

—402—

第2表

試料 No.	組成(モル%)			NiO (wt%)	密度 (g/cm ³)	k _P (%)	ε _r (%)	tan δ (%)		
	Pb	Ba	(Mg _{0.95} Nb _{0.05})							
22	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	0.0	7.78	64	3200	1
23	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	0.2	7.78	64	4600	1
24	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	0.5	7.78	62	4800	1
25	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	1.0	7.77	60	4850	2
26	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	3.0	7.76	59	5070	2
27	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	5.0	7.75	58	5130	2
28	0.95	0.05	0.375	0.375	0.25	7.5	7.75	56	5222	2

—6—

以上の実施例からもかわるように、本発明による圧電磁器組成は従来品の比誘電率方向性の電気機械結合係数 κ と誘電率 ϵ とがともに大きく、優れた特性を示すことは明らかである。

図面の簡単な説明

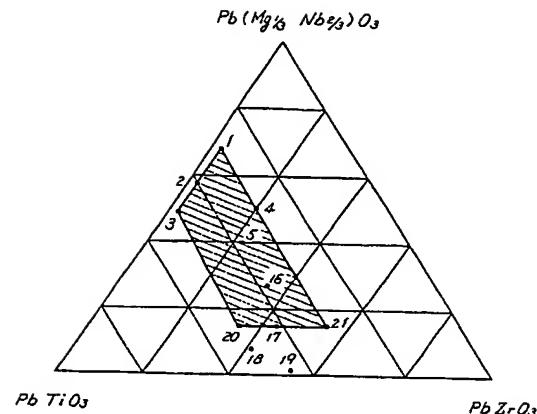
第1図は本発明の実施例における組成範囲を示す三角図である。

出願人

日立金属株式会社



第1図



—7—

手続補正番号 59 3 21
昭和 59 年 1 月 17 日

特許庁審査官殿

事件の表示



昭和 58 年 特許願 第 210515 号
発明の名称 圧電磁器組成物

補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 東京都千代田区丸ノ内二丁目1番2号

名称 (508) 日立金属株式会社

電話 東京 03- 284-4642

代表者 河野 典夫



補正の対象

明細書の「発明の詳細な説明」の箇。



補正の内容

1. 明細書の「発明の詳細な説明」の箇の記載を下記の通り訂正する。

記

- (1) 明細書第1頁第18行の「誘電率 ϵ_{33} 」を「比誘電率 ϵ_{33}/ϵ_0 」に訂正する。
- (2) 同書第2頁第12行の「誘電率 ϵ_{33} 」を「比誘電率 ϵ_{33}/ϵ_0 」に訂正する。
- (3) 同書同頁第16行の「誘電率 ϵ_{33} 」を「比誘電率 ϵ_{33}/ϵ_0 」に訂正する。
- (4) 同書第3頁第9行の「誘電率 ϵ_{33} 」を「比誘電率 ϵ_{33}/ϵ_0 」に訂正する。
- (5) 同書第5頁第1表中の「 ϵ_{33}^T 」を「 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 」に訂正する。
- (6) 同書第6頁第2表中の「 ϵ_{33}^T 」を「 $\epsilon_{33}^T/\epsilon_0$ 」に訂正する。
- (7) 同書第7頁第2行の「組成は従来品の」を「組成物は従来品に」に訂正する。
- (8) 同書同頁第3行の「 k と誘電率 ϵ 」を「 k_p と比誘電率 ϵ_{33}/ϵ_0 」に訂正する。以上